

大学初年級の化学教育における 酸—塩基理論の取り扱い方について

大内謙一，梅本公子，亀谷進*

1. 緒言

筆者の一人（大内）は，およそ 20 年前から酸—塩基の理論に興味をもち，若干の論文を発表した。^(1~8) 酸—塩基の理論は古代から現代にかけて宇余曲折の変遷を続けてきたが，酸—塩基反応が化学反応の全般を支配する基本的かつ重要なものであるにもかかわらず，いまだ体系的理論に達していない。酸といい，塩基といい，何ら変哲もない定義が，これほどまでに諸説粉々としている例も少ない。したがって，化学教育における酸—塩基理論の取り扱い方には，慎重でなければならない。筆者らは，高第学校および大学における化学教育の一貫性の保持のため，酸—塩基の取り扱いについて研究した。

酸という言葉はラテン語の酸味という言葉 *acidus* が語源であり，塩基 (*base*) は，やはりラテン語の低いという言葉 *bassus* に由来する。化学史上，酸および塩基について多くの定義あるいは理論が提出された。Antoine Lavoisier は 1779 年に出版した，“硝酸の構造組成について”の論文において，(1)空気は酸素と窒素の混合物である。(2)すべての酸は酸素を含む，との二つの提言を行ったが，⁽⁹⁾そのうち第 2 の提言が酸の概念の一般化の最初である。彼は気体酸素は“acid producer”であると主張した。当時，Lavoisier らは塩素を塩酸の酸化物 (*Oxymuriatic Acid*)⁽¹⁰⁾ と誤

* 本稿は亀谷進の修士論文「高等学校レベルの理科教育におけるカリキュラムの考察と，高等学校における酸，塩基に関する学習指導のための一考察」の一部を加筆，修正したものである。

認していたが、Humphy Davy の努力により塩酸には酸素が含まれていないことが実証され、Lavoisier の酸に対する Oxygen Theory が姿を消し、それに代って1816年、“すべての酸は水素を含む”という Hydrogen Theory が台頭した。その後、70年余を経て Svante August Arrhenius は、水溶液において水素イオンをつくる化合物を酸、水溶液において水酸イオンをつくる化合物をアルカリと定義し、はじめて酸、塩基の性質が原子レベルで考えられるようになった。この定義は現在でもなお用いられている。しかし不都合なこともある。たとえば、アンモニアの塩基性を説明するのに NH_4OH などという仮想的な物質をつくり出さねばならなかった。同じく、水以外の溶媒における酸、塩基の説明は困難であった。Franklin は液体アンモニアのなかで H^+OH^- のかわりのイオンとして NH_4^+ と NH_2^- が存在することを示した。また、水中の H^+ も実は H_3O^+ であると考えられるようになった。

奇妙な偶然から1923年に二つの酸—塩基の定義が生まれることになったのである。それは、J. N. Brønsted⁽¹¹⁾ と、G. N. Lewis⁽¹²⁾ の説である。この二つの定義が今日でも共存し、また、競存して用いられている。Brønsted の理論は、酸をプロトン供与体 (proton donor)、塩基をプロトン受容体 (proton acceptor) と定義し、基本的な酸—塩基反応は、つぎのように表わされる。



しかし、このような反応は仮想上のもので、実際には



であって、酸から塩基に1コのプロトンの移動が行われると考えるのである。一方 Lewis は、電子対を受容しうる分子種 (electron acceptor) を酸とし、電子対を供与しうる分子種 (electron donor) を塩基と定義し、酸—塩基の理論は分子構造理論の核心においてとらえられるようになった。Lewis の理論は一部経験的なものであるが、一部、化学結合の理論に基づいたものである。まず、同じ種類の物質は同じカテゴリーに入れるべ

きであるという考え方で、たとえば、HCl が酸であるならば、それに関連した SnCl_4 や BF_3 もまた酸でなければならない。塩基とは、これらの酸を中和するものである。したがって、基本的な反応は、



酸 塩基 複合体

である。Lewis 塩基は基本的には Brønsted 塩基と同じであるが、Lewis 酸は Brønsted 酸よりはるかに広義なもので、実は Brønsted 酸は Lewis 酸—塩基複合体の一部に含まれてしまうのである。また、酸、塩基にはいろいろな名前がある。反応速度論を論ずるときは、塩基は nucleophile とよばれ、Lewis 酸は electrophile とよばれる。

厳密には、酸、塩基を論ずるとき、必ず Brønsted 酸とか Lewis 酸とかよぶべきである。定義によって意味が違ってくるからである。しかし酸といえば Lewis 酸をさすことが現在では普通になっていることも、また事実である。

さて、Lavoisier および Davy の説は考慮外におくとする。周知のとおり Arrhenius の説は水溶液に限定されるが、Brønsted の説は水以外の protonic solvent にまで拡張して用いられる利点をもっている。ところが、Lewis の理論は溶媒には全く無関係であり、かつ前二者の説を包含する巾広い理論である。それにもかかわらず、水溶液における酸—塩基の高等学校の伝統的取扱いに、Lewis 理論を直接連結することが容易でないという理由から、高等学校で Lewis 説の学習は遠ざけられてきた感がある。しかしながら、Lewis の酸塩基理論の提出より約40年の歳月が流れ、また Lewis によって提唱された共有結合の概念⁽¹³⁾ が初等教育においてさえ教授されている現在、酸—塩基の Lewis の理論だけが不問に付される理由はないと、筆者らは考えるのである。

そもそも、化学の学習指導は種々雑多な化学反応の根底に横たわる基本的パターンを示し、それに対して理論的秩序を与えることにあるのであるから、酸—塩基に対して、他の諸反応と共通に理解できる理論を与えて、

学習指導に当るべきである。そこで、筆者らは、まず、酸—塩基の Lewis 理論を高等学校化学教育へ導入することを提唱する。化学教育が高等学校より大学へと一貫性を保たれるならば、学生の学習効果を無理なくあげることができる。以下、しばらく現行の高等学校化学教育における酸—塩基の取り扱い方について批判を加え、Lewis の理論を導入すべき理由について述べようと思う。

2. 現行の高等学校化学教育における酸—塩基の取り扱い方に対する批判と Lewis 理論導入の提案理由

高等学校指導要領による我が国の教科書においては、酸、塩基を水溶液に限定して述べるのであるから、その学習は Arrhenius の範囲より出ることはない。高等学校化学 I および II における酸—塩基の章は、水溶液での酸および塩基の定義、中和反応、酸塩基の強さ、pH の説明に数頁を費やしている。この記述の程度では、酸—塩基反応は水溶液においてのみ起こる特殊反応であるかのごとき印象を与える。CHEMS (Chemical Education Material Study)⁽¹⁴⁾ では Brønsted の理論に僅かに触れているだけである。CBA (Chemical Bond Approach)⁽¹⁵⁾ では、Arrhenius, Brønsted および Lewis の理論について述べ、特に“酸—塩基諸理論の比較”の節を設け、酸—塩基に関する前述の三つの理論はすべて現在においても一般に通用し、各々の理論を適当な系に対し適用すると便利であると述べている。なお、英国にて最近出版された英国 A-level course の教科書 Chemistry⁽¹⁶⁾ では Lewis の理論は全く割愛されている。

CHEMS が採用している酸の操作的定義は、酸が水に溶解したとき、

- (1) それは電気的導体である。
- (2) それは Zn と反応して、 H_2 (気体)を生成する。
- (3) それはリトマスを赤変する。
- (4) それは酸味を呈する。

となっている。(4)は感覚的体験であるから、規準として適切ではない。

CBA における酸に対する操作的定義は、

- (1) いろいろの物質を溶かす。
- (2) 植物染料（たとえばリトマス）の色を青から赤に変える。
- (3) アルカリ金属の水酸化物と反応すると、これらの性質のすべてを失う。
- (4) アルカリ金属の多硫化物の溶液からイオウを沈殿させる。

であり、塩基に対しては、

- (1) 酸によって、溶かされた多くの物質を沈殿させる。
- (2) 植物染料（たとえばリトマス）の色を赤から青に変える。
- (3) 酸と反応すると、これらの性質のすべてを失う。

などの性質を列記し、CHEMS より巾広い定義を採用している。CBA では酸—塩基反応のいくつかの例をあげ、それらは電子対授受反応であるとして、Lewis の理論によって説明しているが、採用されている例は水溶液における反応に限られている。事実、われわれは水溶液において硫酸などを酸とよび、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどを塩基とよび慣わしてきたのであるから、前述の操作的定義は、これらの物質によく適合するように思われる。

しかしながら、一方、高等学校レベルにおいて酸性酸化物と塩基性酸化物の反応、すなわち



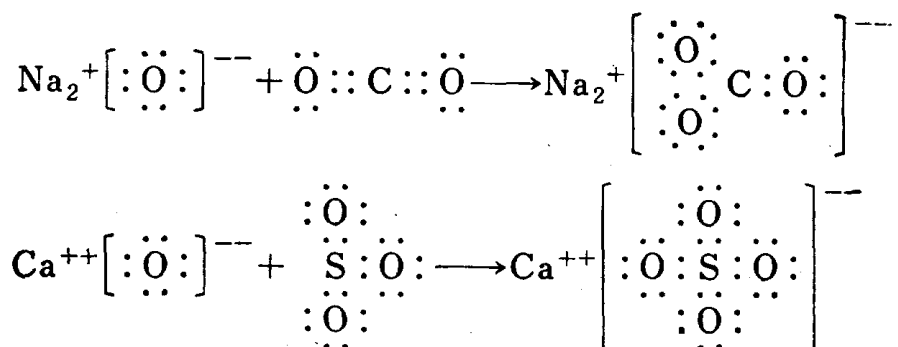
などを酸塩基反応として取扱っている。つまり、 CO_2 および SO_3 などは酸であり、金属酸化物は塩基であるとしている。そうすれば、これらの酸および塩基は前述の操作的定義の範疇に入らない。しかしながら、従前から酸とよばれている硫酸を用いて、つぎの反応



によっても全く同じ塩が生成するのであるから、やはり CaO を塩基であると教えなければならない。また、Brønsted の理論によれば、上記の反

応での硫酸はプロトンを供与しているので酸としてよいが、CaO はプロトンを受容していないので、塩基であるというわけにはいかない。したがって、上記のいずれの反応にも Brønsted の理論を適用することができない。

Lewis の理論によれば、反応(4)および(5)は、



と記述される。上の O^{--} イオンの電子対が Lewis 塩基としての役割を果たし、 CO_2 の C 原子および SO_3 の S 原子に酸の座のあることを、学習させればよい。

また、気体アンモニアと気体塩化水素との反応



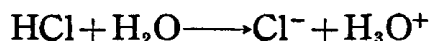
は極めて簡単な中和反応であるにもかかわらず、Arrhenius および Brønsted の理論による学習範囲では、それを説明することはできない。

高等学校レベルでは、すでに酸化反応を脱電子反応、還元反応を電子付加反応として学習しているので、酸-塩基反応を水溶液における Arrhenius 理論に限定したり、Brønsted のプロトン反応の概念に止めておくことは、酸-塩基反応のみを時代遅れの状況におくことになり、この点でも化学の一貫した学習において不均衡である感を免がれない。

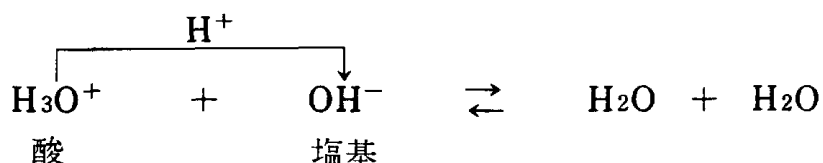
3. Lewis 理論の導入の方法

従来から、塩酸、硫酸あるいは硝酸などを酸とよび、また金属水酸化物を塩基とよぶ習慣であるが、その名称は Arrhenius の酸、塩基の概念か

らみれば、適切かのように思われる。しかし、すでに高等学校レベルにおいても、たとえば塩酸水溶液において



の反応の起こることを学習させ、 H_3O^+ イオンを hydroxonium ion とよぶと述べている。このことは、水溶液にて塩酸が酸性を呈するのは塩基それ自身の性質によるものではなく、 H_3O^+ イオンの酸性によるものであることを示している。同様に、 NaOH が塩基性を呈するのは、 NaOH それ自身の性質によるのではなく、 OH^- イオンの塩基性によるのであり、金属イオン Na^+ は塩基性と直接の関係はない。この考え方は Brønsted の理論によるものであるが、その理論では、水溶液における中和反応を、

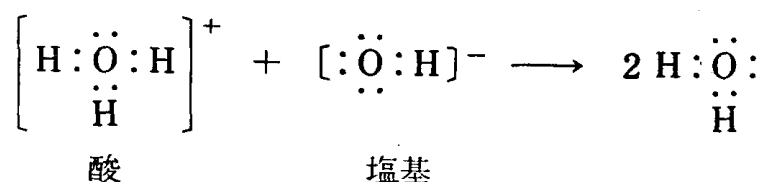


と表現し、酸性および塩基性を、それぞれのイオンのプロトン授受能力に帰するのである。したがって、塩酸および金属酸化物それ自身を、それぞれ酸および塩基とよぶ伝統的呼称は、すでに Brønsted の理論の提出によって捨て去らなければならないのである。しかし、伝統は根強いものであるので、将来もまた、これらの呼称は続けられるであろうが、呼称に執着するあまり本質を見失ってはならないと思う。

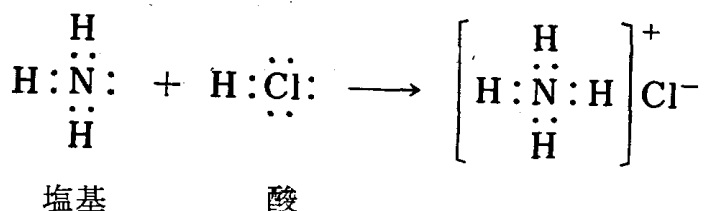
Brønsted の理論は、プロトンを含まぬ物質の酸性、塩基性を論ずるには全く無力であり、また、不活性溶媒および aprotic solvent (プロトンを含まぬ溶媒) に、その理論を適用することはできない。また、Brønsted の理論は、アニオン授受溶媒にも適用できない。しかし、アニオン授受溶媒は、水類似溶媒の範疇に入り、溶媒系理論によって取り扱うことはできるが、それは高等学校のレベルをこえるものであるから、Brønsted の理論をこの段階で取り入れることは学習の首尾一貫性を欠く結果となる。

ところで、Lewis の酸—塩基の定義は、溶媒にも、特別な元素の存在にも無関係な一般的なものである。前述の水溶液中での中和反応は、酸と塩基

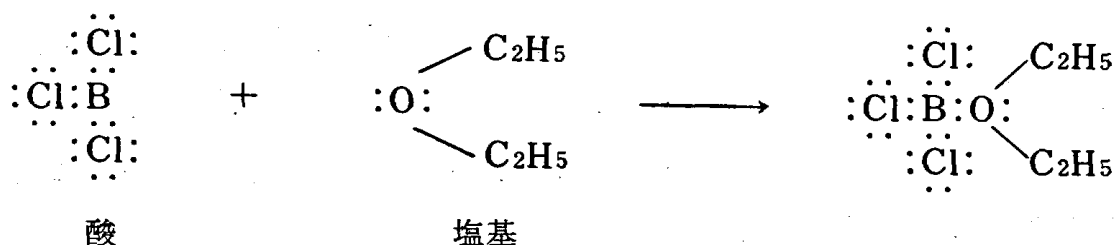
との共有結合，あるいは配位結合の成立として，



と表現される。また，前項で示した気体アンモニアと気体塩化水素の反応は，



と記される。また，クロロホルムあるいは四塩化炭素などの不活性溶媒における BCl_3 とエーテルとの反応は，Lewis 酸—塩基反応として，つぎのように説明される。



この中和反応は，指示薬を用いて滴定可能である。

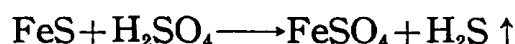
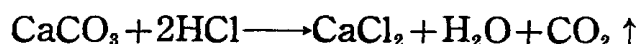
Lewis 酸および Lewis 塩基の操作的定義はつぎのように設定されている。

- (1) 中和反応：酸は常に塩基によって中和され，また塩基は常に酸によって中和される。
- (2) 指示薬に対する作用：酸および塩基は指示薬の色を変化させる。これは溶媒に無関係であるが，もし酸および塩基を溶液にすることができれば，互いに滴定可能である。

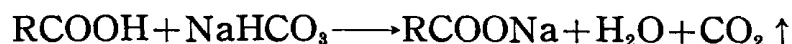
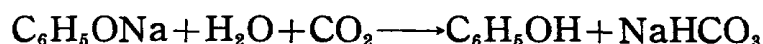
(3) 追い出し反応：強酸は弱酸を含む塩より，その酸を追い出し，強塩基は弱塩基を含む塩より，その塩基を追い出す。

(4) 触媒作用：酸および塩基はしばしば触媒として作用する。

しかし，Lewis 理論を高等学校レベルに導入する場合には，これらのすべての規準を提示する必要はないと考えられる。規準(1)は，いかなる理論によるとしても，酸一塩基の特有な性質として，まず挙げなければならない事柄である。規準(2)は，水溶液での酸一塩基の伝統的な取り扱いから見て，欠くことのできない規準である。このことが溶媒に無関係であるところに，Lewis 理論の重要な意味がある。規準(3)については，化学(I)および化学(II)の教科書でも多く取り扱われている反応である。たとえば，つぎのような気体発生をともなう無機反応の多くは，化学(I)の教科書でもかなり取り扱われている。



また，つぎのような有機反応も，化学(I)および(II)において多く取り扱われている反応である。



したがって，規準(3)も上のような多くの反応の意味を理解する上で重要である。規準(4)は高等学校レベルでは，学習の範囲をこえるので省かなければならないが，この規準を設けなくとも操作的定義としては，規準(1)，(2)および(3)だけで十分である。

従来から，Lewis 酸と Lewis 塩基の滴定の研究が数多く報告されている。たとえば，Paul⁽¹⁷⁾らは指示薬として，Benzanthron を用い，塩化チオニール (SOCl_2)，ニトロベンゼン，塩化フルフリール，オキシ塩化リン (POCl_3) などの溶媒のなかで，ピリジンを三臭化硼素，塩化第二スズ，および塩化チタン (TiCl_4) などの Lewis 酸によって滴定している。また，Garber⁽¹⁸⁾ は逆に，多くの Lewis 酸をピリジンあるいはキノリンで，指

指示薬として Crystal violet を用いて滴定した。その他、多くの研究があるが、ここで注目すべきものは、この種の研究において繁用されている指示薬、Crystal violet (Hexamethyl-p-rosaniline chloride) である。これは水溶液における変色の pH 値範囲は0.0~2.0であり、酸性色は黄色、塩基性色は紫色である。都合のよいことには、他の溶媒においても、その変色は同じである。そこで、まず水溶液での普通の酸—塩基中和反応における Crystal violet の変色を学生に認識させ、つぎに、Lewis 酸と Lewis 塩基との中和反応にて、同じ変化のおこることを示せば、Lewis の酸—塩基概念を伝統的概念から無理なく誘導することができる。そのためには、中和反応を定量的滴定によって示す必要はなく、つぎに述べる実験によって、指示薬の変色の定性的観察から、ある程度その目的を達することができる。つぎの実験は学生の個人あるいはグループ実験でもよく、また講義実験としても容易に行なうことができるものである。

試薬：指示薬としてクリスタルバイオレット，
溶媒としてクロルベンゼン，四塩化炭素，蒸留水，
酸として純硫酸（市販の硫酸に発煙硫酸を計算量加えて純硫酸とする），
純酢酸（市販の水酢酸に計算量の無水酢酸を加える），
塩基としてピリジン，

器具：試験管12本，試験管台，小ピペット3本。

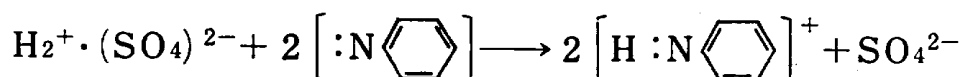
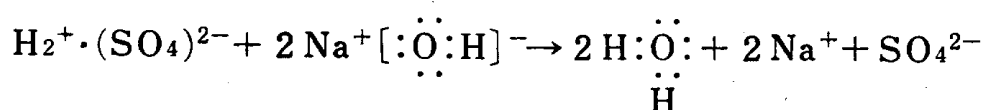
実験1. 水溶液において指示薬 Crystal violet の変色を確認させるのが目的である。0.1%の Crystal Violet の水溶液を準備しておく。4本の試験管のそれぞれに、20ccの水をとり、各々に3~4滴の指示薬溶液を加える。この場合水は塩基であるから、各試験管の水は一樣に紫色を呈する。最初の試験管に少量の酸（市販の硫酸水溶液でよい）を加え、残りの試験管に順々に酸の量を増しながら加える。溶液の色は緑色から黄色に並ぶ。これが酸性色である。つぎに、各溶液に塩基の水溶液（水酸化ナトリウム水溶液でよい）を同じ量ずつ加える。溶液は緑色を経て紫色に変化する。

実験2. 溶媒としてクロルベンゼンあるいは四塩化炭素を用いる。指示薬溶液はそれぞれの溶媒を用いた Crystal Violet の0.1%溶液とする。各試験管にクロルベンゼンあるいは四塩化炭素をとり、指示薬溶液を滴加するとき、やはり紫色を呈する。以後の実験操作は前と全く同じであり、この場合、用いる酸は純硫酸がよ

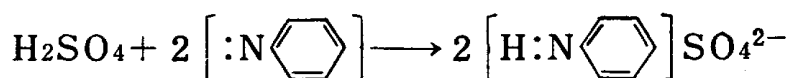
い。酸を数滴ずつ、滴数を増しながら加えるとき、溶液は同様に緑色から黄色に並ぶ。これらの溶液に同じ量の塩基（ピリジンがよい）を加えれば、前と同様に溶液の色は緑色から紫色になる。

この場合、酸として三塩化硼素 BCl_3 も用いられるが、これは融点 -107°C 、沸点 12.5°C の無色の液体であるが、湿気によって発煙するので注意しなければならない。これは、講義実験には適当でない。また三塩化アルミニウムも酸として働く。これは常温で無色透明な結晶であるが、非常に吸湿性であるので取扱いが困難であるが、用いることができる。なお塩基としては、気体アンモニア、エタノール、1,4 ジオキサン、エステル類、アミン類、ケトン類などを用いてもよい。

実験1の水溶液による中和は

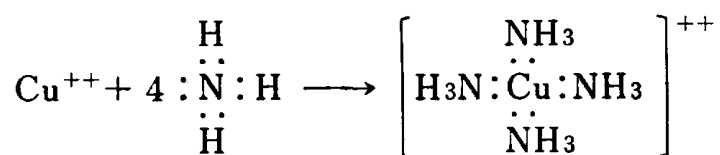


と説明し、実験2の不活性溶媒における反応は、水溶液におけると同じく、

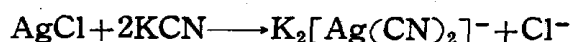


であると説明する。

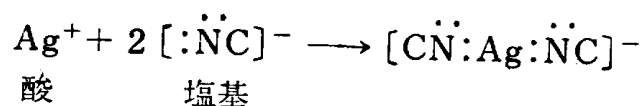
また、水溶液において Cu^{++} に NH_3 水溶液を加えて、青色の $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ の沈殿をつくり、これに過剰の NH_3 を加えると、錯イオンが形成されて溶解し、藍色溶液となる現象は、Lewis 理論による酸—塩基反応として説明することができる。



また、水溶液での塩化銀の白色沈殿が、KCN溶液によって溶解する現象、



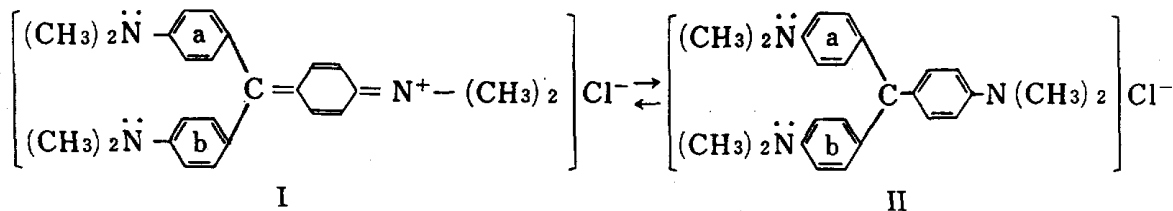
も、酸—塩基反応として、



と説明することができる。これらの類似反応は他にも多くあり、それぞれの反応の実験は試験管を用いて簡単に行なうことができるから、Lewis の理論を高等学校に

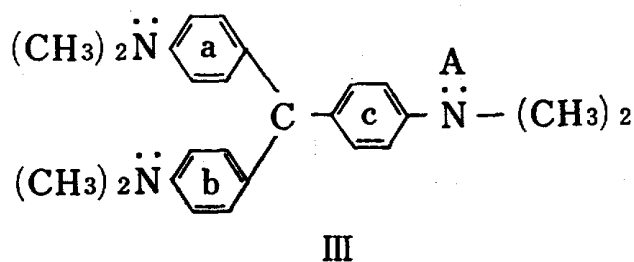
導入することは、決して困難なことではないと考える。

クリスタル・バイオレットの塩基性色は、つぎの共鳴構造による。



紫色（塩基性色）

構造 I のベンゼン環 c がキノイド型であるが、環 a および b がキノイド型となる構造もあるから、規準構造は全部で 4 つある。これに酸 A (Lewis 理論によれば求電子試薬) を加えると、窒素原子上の電子対との間に配位結合が作られて構造 II となり、環 c はキノイド型となりえない。



緑色（僅かに酸性色）

これは、マラカイト・グリーンと同じように緑色である。さらに、酸を加えれば、順々に他の窒素原子の上にも酸との配位結合がつけられ、十分に酸を加えるならば、すべての環がキノイド型をとりえなくなつて、色は順次に黄色に傾くのである。

4. 大学初年級における酸—塩基理論の取り扱い方

前節では、高等学校化学教育において Lewis による酸—塩基理論を導入すべき理由をのべたが、それは大学初年級における化学教育との一貫性を保持するためには、必要欠くべからざることであり、そうすることによって、大学初年級における教授が容易となり、学生の学習が生き生きとなる。大学初年級においては、さらに高度な理論を与え、現代理論の核心に迫るものでなければならない。しかし、酸—塩基反応は、化学反応のうち最も基本的なものであるにかかわらず、未だに、その理論が完全に統一さ

れているとはいえない。ここに、酸—塩基理論の取り扱いの困難さがある。

しかしながら、種々雑多な理論を学生に与えて、混乱を招くようであってはならない。幸いに、化学結合理論の発達によって、酸—塩基理論はある方向に向いつつある。その基調となるものは Lewis の理論である。Pearson⁽¹⁹⁾ の、硬い、軟かい酸—塩基理論 (Hard and Soft Acids and Bases, HSAB) や、Drago⁽²⁰⁾ の酸—塩基に対する半経験的記述の仕方など、それらはいずれも Lewis の考えかたが基本となっている。Mulliken は電荷移動錯体の生成反応を、電子供与体と電子受容体の間の反応として、これを量子力学的に説明したが、これは、まさに Lewis の酸—塩基反応の理論に他ならない。

Lewis の考え方をを用いることにより、いろいろな系がどの様に統一的に考えられるかを示してみよう。大抵の陽イオンは Lewis 酸であり、大抵の陰イオンは塩基である。したがって、塩は酸—塩基による複合体である。固体の MgCl_2 は酸としての Mg^{++} に塩基としての Cl^- が 6 コ隣接してリガンドしたものとなる。また、水溶液においては Mg^{++} イオンに塩基としての水分子が和水している。固体、液体、気体のいずれの状態においても無機化合物は全て酸—塩基複合体として存在する。同様のことは有機化合物についてもいえるのであって、有機化合物を 2 つの切片、つまり、一つを Lewis 酸、他を Lewis 塩基として分けることができる。たとえば、エチルアルコールをエチルカーボニウムイオン C_2H_5^+ と水酸基イオン OH^- とから成るものと考えることである。同じように、エチルアセテートを酸であるアシルイオン CH_3CO^+ と塩基であるエトオキシイオン $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^-$ とに分けることができる。炭化水素でさえも、酸である H^+ と、塩基であるカルバニオンの 2 つに分けることができる。すなわち、メタンを H^+ と CH_3^- の 2 つから成るものと考え、あるいは CH_3^+ と H^- とに分けてもよい。ここまできるとかなりあいまいになってくる。しかし、このあいまいさは実際に起っていることであって、エチルアセテートはそれ自身、その酸素原子をもって Lewis 酸である H^+ と反応するから、Lewis 塩基であ

る。また、それは Lewis 塩基 OH^- と反応するときは Lewis 酸として働く。カーボニウムイオン CH_3^+ は、その構造からいって、電子対を受容するものであるから、酸と考えてよさそうである。つまり、 CH_3Cl は CH_3^+ と Cl^- とに分けられる。 CH_3Cl が参与する反応は Cl^- イオンの他の塩基との交換である。つまり、実際に起る反応は、つぎのような交換反応なのである。



溶液においては A' および B' は溶媒分子であることが多い。

大学教育において酸—塩基反応を取り扱うに際して、最も困難を感じるのは、酸および塩基の強度の問題である。酸および塩基の強さは相対的なものであり、それらの強さを比較するには気体相においてなさなければならないが、しかし、それであっても酸、塩基の絶対的強度を論ずることはできない。残念なことに、Lewis 理論をもってしても、強度の尺度を見出すことはできない。われわれが論ずることのできるのは、溶媒における酸、塩基の強度であるが、溶媒が異なれば強度の尺度が異なる結果となり、強度についての教授は極めて困難なものとなる。さらに、苦慮を感じるのは、溶液における酸—塩基理論は、いまだに溶媒の自己解離の理論に依存していることである。歴史的には、この溶媒系の理論に執着した余り、溶媒系の誤った拡張が行われたという苦々しい経験まで味わった。筆者の一人（大内）は溶媒をつぎのように分類し、各溶媒に対する酸塩基理論の適用の相異を明らかにした。⁽⁷⁾

溶媒の分類

1. プロトン授受溶媒；溶媒分子のなかに水素原子を含み、プロトン授受によって自己解離，



がおこる溶媒。（例）水，アルコール，ヒドロキシルアミン，アンモニア，ヒドラジン，硫化水素，ギ酸，青酸，リン酸，硫酸，フッ化硫酸，硝酸。

2. プロトン，アニオン授受溶媒；プロトン授受によって自己解離がおこるが，これがアニオン授受による自己解離



でもあると考えられる溶媒。(例) HF, HCl, HBr, HI。

3. アニオン授受溶媒；アニオン授受によって自己解離がおこる溶媒。

(例) F₂, Cl₂, Br₂, I₂, ICl, IBr, ClF₃, BrF₃, ICl₃, ClF₅, BrF₅, IF₇, AsCl₃, AsBr₃, SbCl₃, SbBr₃, BiCl₃。

4. 配位結合溶媒；自己解離を行わないが，溶媒分子のなかに，酸素あるいは窒素原子を含み，その上の孤独電子対が溶質に対して求核的攻撃を行ない，ルイス塩基として働く溶媒。(例) POCl₃, NOCl, AsOCl₃, BiOCl₃, アセトアミド類，スルホキシド類，ニトロメタン，ニトロベンゼン，アセトン，アルコール類，ピリジン。

5. 不活性溶媒；自己解離のない溶媒で，また溶質に対しプロトン授受，アニオン授受も行わず，配位結合もしない溶媒。(例) ベンゼン，四塩化炭素，飽和炭化水素，フロンなど。

以上の溶媒のうち，1, 2, 3の溶媒においては溶媒系の理論をもって酸—塩基の定義づけを行なうことができるが，形式論理におちいる危険がある。やはり，ここでも化学結合理論を基礎とする理論の展開が必要であり，積極的には Lewis の理論の適用を考えなければならない。溶媒4においては，まさに Lewis 理論のみによって理解できるものである。気相における酸塩基反応のデータを実験によって求めることが困難な現在では，5の不活性溶媒での反応は重要であると思われるが，現在，この溶媒でのデータも少ない。以上のように，各種溶媒での酸—塩基反応は，溶媒の特性に左右されて，溶媒に無関係な一般理論を立てることは困難であり，教授上でも個々の場合の説明に終始するような破目になるのである。

しかしながら，酸—塩基の反応が，電子受容体と電子供与体との反応と理解する Lewis の理論に基くならば，溶解という現象もまた，酸—塩基反応として理解できることである。溶媒分子も，その強弱はあるにせよ，

溶質に対して酸または塩基として働くからである。たとえば、沃素を水、アルコール、あるいはエーテルに溶解したときに深褐色を呈するのは、ルイス酸としての沃素が塩基としての溶媒と反応をおこしているのであって、これはまた電荷移動錯体の考え方からも説明される。このように、溶質と、溶媒との会合、電荷移動錯体の生成反応、水素結合、また大部分の無機、有機の反応は広い意味での Lewis 酸—塩基間の反応という一つの概念で説明できるのである。

5. 酸—塩基の強さについて

前述のように、Lewis の酸塩基の定義に基づいて、多くの化学現象を説明することができるが、酸—塩基の強さ、およびその反応生成物である複合体の安定性については、Lewis の定義では解決できないのである。

常識的に考えて、強い酸と強い塩基とから、安定な酸—塩基複合体が作られ、弱い酸と弱い塩基同志では、その生成物は不安定である。そこで、操作的には、つぎのような競争反応、



を考え、反応が上の式が示すように進行するならば、 A' は A よりも強い Lewis 酸であり、 B' は B よりも強い塩基である、というような比較が可能である。したがって、いろいろの Lewis 酸と塩基について競争反応を考察するならば、それらの強度の順序立てをすることができるが、しかしそれは実際上不可能である。

そこで、



の反応における平衡定数をもって、酸塩基反応の進行度を定義する試みがなされた。すなわち、 S_A を酸の強度因子、 S_B を塩基の強度因子として、平衡定数 K をつぎのようにあらわす。

$$\log K = S_A S_B \quad (11)$$

しかしながら、このような単純な表現は多くの場合成立するものではなく、単なる強度因子とはちがった特性を酸および塩基がもっていると考えなければならない。それらの特性の尺度として、 σ_A および σ_B を付け加えて、

$$\log K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B \quad (12)$$

とする。 σ_A および σ_B は、強度とは別に A（酸）および B（塩基）の性質をあらわすパラメーター（後で紹介する Pearson はこれを softness をあらわすものと考えた。）⁽¹⁹⁾ である。

酸、塩基をその強さの順にならべ、または、安定な複合体を作るものと、そうでないものを群に分けるという考えは、かなり前からあったが、1950年代に入り、Schwarzenbach⁽²¹⁾ は金属イオンを2つの群、AとBに分けた。Aは主としてd-軌道電子をもたないもの、B群は8コから10コのd-電子をもつものであった。同じころ、Chatt, Ahrland Davies⁽²²⁾ はイオンが好んで結合するリガンドの違いから、金属イオンを(a)と(b)の2つの群に分けた。

これらの人々の論議に影響をうけたシカゴのノースウエスタン大学の R. G. Pearson は、平衡定数のデータを基礎にして、Lewis の酸、塩基を2つのカテゴリーに分けることを試みた。彼は、電子供与体（塩基）であっても電子を供与しにくいもの、つまり価電子をしっかりと抱えこんでいる塩基を **hard base**（硬い塩基）と名づけた。これらの塩基は電気陰性度が高く、分極率は小さく、酸化されにくい。これに対して、価電子を他に供与し易い塩基を **soft base**（軟かい塩基）とよんだ。これは電気陰性度が低く、分極率が大きく、酸化され易い。また外殻電子を固く結合させている酸を硬い酸という。つまり、酸の電荷が高く、大きさが小さいほど硬い酸である。硬い酸は硬い塩基と、主としてイオン結合によって結合し、軟かい酸は軟かい塩基から電子の供与をうけて、共有結合で結合する。このようにして、1963年に Pearson の「硬い、軟かい酸、塩基(Hard and Soft Acids and Bases, HSAB)」⁽¹⁹⁾ の論文ができ上がったのである。

Pearson もはじめは2つの群を各々、(a)および(b)群の酸、(a)および(b)群の塩基とよぶことを考えていた。しかし、一方で、群に分けるにあたり、2つの完全に相対する群でなく、1つの群から他方の群への移行が連続的であるような分け方はないものかと考え、(a)群を hard と、(b)群を soft とよぶことにしたのである。彼は、このよび方は簡単で、しかも酸-塩基の種々の性質を示しており、またその性質の強弱を比較するに便利だと考えたのである。最初、このようなよび方に抵抗を示す化学者はかなり多かった。口にする時は照れかくしに、にやにやしながら言ったり、印刷する際も“hard”とか“soft”とカッコに入れるのが常であった。

しかし、1965年には HSAB についての国際シンポジウムがジュネーブで開かれ、続いて1967年に、第2回目のシンポジウムがロンドンで開かれた。発表後数年で Pearson の HSAB の考え方は、その分野の人々の間で流行語とまで言われるようになったのである。

そもそも HSAB とは何か？それは HSAB の原理、すなわち“hard acid は hard base と結合するのを好み、soft acid は soft base と結合するのを好む”ということに表現されている。これは化学における事実を短い言葉で言い表わしたものであって、法則とよぶのは大げさすぎ、もちろん理論ではない。なぜならば、この原理は化学反応に対し、何らの説明も証明も与えていないからである。

種々の欠点にもかかわらず HSAB の考え方が多くの化学者に認められたのは、それが有用だからである。Pearson 自身、この概念を高等学校の化学の最初に教えるべきで、また大学では、一般化学および有機化学の最初の過程で教えるべきであると提唱している。HSAB のような、簡単でしかも描写的な考え方が最も有用なのは、初歩の化学教育は描写的なコースであり、そして、この考え方は、莫大な量の知識を分類整理するのに役立つからである。また、研究者、特に実際に反応や合成にたずさわっている研究者には、HSAB は近似的な概念だけに重宝がられているが、精密な測定を行っている研究者には殆ど役に立たないかもしれない。

酸—塩基反応の強さをより定量的にあらわそうとしたものに、Drago & Wayland⁽²⁰⁾ による経験式,

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (13)$$

がある。 ΔH は不溶性溶媒（またはより正確には気体相）における酸—塩基の反応熱である。上式のうち、 E は酸および塩基の極性によって変化するものであるが、 $E_A E_B$ なる積は静電的結合を意味し、 $C_A C_B$ なる積は、 A と B の共有結合性を意味する。上式のなりたつ反応は、Lewis 酸—塩基間の比較的弱い電荷移動錯体反応に限られているが、その反応熱の計算値が実測値にかなり良く合っていることから、まだ反応熱が測定されていない反応についての予測が立てられるので有用である。また、色々な反応系において、結合の性質について、ある程度の知識がえられる、ということも重要な点である。

4つのパラメーターを含む別の式として、Edwards⁽²³⁾ の式

$$\log_{10}(K/K_0) = \alpha E_n + \beta H \quad (14)$$

がある。ここに E_n は、 $E_n = E^\circ + 2.60$ (E° は反応の標準酸化ポテンシアル) によって定義されるもので、 H は、 $H = 1.74 + pK$ によって定義される。詳細な説明は省くが、種々の塩基と Lewis 酸としての金属イオンとの反応について α および β の値を求めてみると、電荷量が大きく、小さいイオンに対しては β 値が大である。つまり β は S_A と同じように変化し、したがって βH は(14)式の $S_A S_B$ を表現していると理解することができる。そうすれば αE_n は、 $\sigma_A \sigma_B$ に相当する。 σ_B の値は、容易に酸化される塩基（たとえば I^- ）では大きく、酸化しにくい塩基（たとえば F^- ）では負の値になる。

Klopman⁽²⁴⁾ は量子力学的取扱いによって、極めて高雅な理論を発表した。供与体の最高被占軌道と受容体の最低空軌道（これらの軌道をフロティア軌道という）とのエネルギー差が大きい場合には、電子移動は行わず、この場合には charge controlled reaction となり、イオン結合によって結ばれる。供与体と受容体のフロティア軌道が同じエネルギー準位に

ある場合には、供与体から受容体に強い電荷移動が行われ、結合は共有結合となる。この反応を **frontier controlled reaction** という。硬い酸と硬い塩基の反応は、**charge controlled** であり、軟い酸と軟い塩基との反応は **frontier controlled** であると理解することができる。Klopman はイオン化ポテンシアル、電子親和力、イオンの大きさ、および和エネルギーなどを考慮することによって、多くの陽イオンおよび陰イオンに対して、特性的な E^+ 値を計算した。唯一の例外である H^+ をのぞいて、 E^+ 値の大きい正の値をもつイオンは硬い酸であり、負の値の大きなものほど軟い酸である。陰イオンの E^+ 値はいずれも負で、その絶対値の大きいものは硬い塩基であり、絶対値の小さいものは軟かい塩基である。 E^+ には2つの部分が含まれている。その一つはフロンティア軌道のエネルギーと、他は電荷移動を伴う溶媒和エネルギーである。したがって、**hard-hard binding** はイオン結合であり、**soft-soft binding** は共有結合的であることが、Klopman の研究から証明される。

6. R. S. Drago と R. G. Pearson の論争

前節まで、酸—塩基の定義には諸説あり、またその強さの問題になると、定量的表現はまず困難であることを示した。この節では、Drago の Pearson の説に対する批判、つぎにそれに対する Pearson の反論をのべて、大学初年級における酸—塩基の取扱いにおける参考とする。

(1) Pearson 説に対する Drago の批判

すでにのべたとおり、Pearson の説は、**hard-hard** および **soft-soft** 間の反応は、**soft-hard** の組合せに較べ、ずっと反応性が高いということである。しかし、この種の考え方が、**hard-soft** であろうと、イオン性—共有性であろうと、A群—B群であろうと、全て定性的で、その応用に任意性がつきまとうことはまぬかれない。Drago⁽²⁵⁾ は Pearson の説を批判して、HSAB に関する研究では常に答の分った上で、結果が説明されていると言う。もし HSAB がデータを説明できない場合には、それは理論の欠

陥でなく、結合の強さのせいにされている。したがって、その説明は決して的はずれにはならないのであって、このような考え方では化学の根本原理を絨毯の下に押し込むことになり、化学者は原理を理解してもいないのに理解したような気になるのである。失敗しないようなやり方で説明しようとするのでは、その説明が事実と合っているかどうかを試すチャンスがないではないか、と Drago は痛烈に批判する。この場合、真に必要なのは供与体と受容体の強さに寄与する因子を定量的に確認することである。このような因子を適正に組み合わせることによって複合体の安定度をよい近似で計算できるはずである。これが達成されるまでは、酸一塩基の反応の強さは、酸、塩基の各々に個有な特性因子の関数である、などと明言するわけにはいかないのである。

Pearson の考え方は、酸一塩基反応の理論としては欠陥があることを示すことができる。Pearson は “Drago の E-C モデルは HSAB のモデルを定量的に言いあらわしたものである”, といっているが、それでは C は直接軟かさに関連し、E は軟かさであると仮定しよう。硬さと軟かさは相反する性質であるから、E が小さくなれば C は大きくならなければならない。ところがこれは実際に真ではない。一つの酸の E および C の値が他の値より両方共大きいという例はいくらかもある。この場合には HSAB のモデルでは硬く、かつ軟かいとされねばならないことになるが、これについては言及されていない。たとえば、軟かい酸としてあげられているクロラニル, I_2 , BH_3 および Pt^{+} はその反応性に大きな違いがあるにもかかわらず、一括して処理されている。また、軟かい塩基の一つであるテトラヒドロチオフエンは、硬い酸である $Al(CH_3)_3$ との方が、軟かい酸である I_2 よりも強く反応する。これは明らかに HSAB が適用できない例である。ところが、このことは E-C 式により見事に説明出来るのである (E, C の値は $Al(CH_3)_3$ より I_2 の方がずっと小さい)。

(2) Pearson の反論

“HSAB が定量的でないという議論があるが、私自身、HSAB を定量的

にすることに疑問がある。精確さをうる代償には、常に一般性が失われるからである”，と Pearson は反論する⁽²⁶⁾。確かに Drago の E-C 式はいわゆるイオン反応には応用できない。また、これまで提案された double scale equation のどれも、全ての溶媒、全ての温度に対してあてはまるものではない。

Drago は、酸-塩基の本質的強さという考えが HSAB の考え方から抜けているといているが、これは正に反対であるとし、Pearson は、彼が提唱した式

$$\log K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B \quad (9)$$

において、強さ(s)と hard-soft をあらわす量(σ)を少くとも等しく強調していると反論した。この式において Drago は $S=E$, $\sigma=C$ として E-C 式と等しいとしているが、実は全く違うものである。Drago の言う C は軟かさではなく、E は硬さとは全く異なるものである。

また、E-C 式のように 4 コのパラメーターを含む経験式は唯一の解をもつものではない。少くとも 4 コの値を任意に定めなければならないからである。その内の 2 コはただ単位 (scale) を設定するのみであり、他の 2 コはデータがうまく合うように定められているにすぎない。

結合エネルギーに関する式が真であるか、偽であるかを見るもっと厳しいテストは、その理論が



というような、結合エネルギーの差を含んだ反応をうまく計算できるかどうかということであろう、と Pearson は示唆している。

7. おわりに

前節で見るように、Drago の Pearson に対する批判は辛辣であり、Pearson の反論は控え目である。Drago の式にしても、Pearson の式にしても、酸-塩基の性質と反応性を定量的に満足に表現するものではない。Drago は量子力学的観点から E-C 式の正当化を行なっているが、⁽²⁸⁾

その式を適用する際には、EおよびCに経験的な数値をあてはめるしかないのである。一見きわめて簡単に見える酸—塩基反応には、種々の引力と斥力とが働いて結合を生むのであるから、水素分子のような単純な結合が量子力学的に解明されたからといって、この種の結合に単純な解がえられるはずもない。差し当って、現代の化学理論では、化学の一般的な動向を示唆する以外、学生に満足の行く結論を与えることができない。特に、酸および塩基の強度の取り扱いには十分注意しなければならない。

(文献と註)

1. 大内, 内ヶ崎, 「非水溶媒の化学」東北大学非水溶液化学研究所報告 3, 69—95, 昭28, 化学と工業 6, 372, 昭28
2. 大内, 内ヶ崎, 「溶媒としての液体亜硫酸の性質」硫酸 7, 334—345, 昭29
3. 大内, 「溶媒としての硫酸の性質」硫酸 7, 137—143, 172—174, 216—226, 昭29
4. 大内, 「弗化硫酸」硫酸17, 120, 昭39
5. 大内, 「非水溶液の電気伝導」電気化学, 23, 418, 昭30
6. 大内, 「非水溶媒における滴定」分析化学, 4, 596, 昭30
7. 大内, 秋山, 「酸と塩基—非水溶媒」電気化学, 35, 390, 昭42
8. 大内, 「溶媒としての液体亜硫酸とその後の進歩」硫酸と工業21, 261, 昭43
9. J. R. Partington, A History of Chemistry, McMillan. Co. Ltd. 1970, vol III, p. 441
10. Muriatic Acid は塩酸のことである。
11. J Brønsted, Rec. Trav. Chim, 42, 718 (1923)
12. G. N. Lewis, "Valence and the Structure of Atoms and Molecules" A. C. S. Monograph, Chemical Catalog Co., New York, 1923
13. G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 38, 762 (1916)
14. CHEMS, p. 179, Chapt. II, Aqueous Acids and Bases.
15. Chemical Bond Approach Project, Chapt. 16, Acids and Bases.
16. W. R. Keen, Rogers Simpson, Chemistry (Facts, Patterns & Principle) Addison Wesley, Chapt. 9, Solutions and Acid-Base Equilibria
17. R. C. Paul, J. Singh and S. S. Sandhu, Anal. Chem., 31, 1495 (1959)
18. E. B. Garber, L. E. D. Pease and W. F. Luder, ibid. 25 581 (1953)
19. (a) R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963), (b) Science,

- 151, 172 (1966), (c) J. Chem. Ed., 45, 581, 634 (1968)
20. (a) R. S. Drago & B. B. Wayland, J. Am. Chem. Soc. 87, 3571 (1965),
(b) R. S. Drago, G. C. Vogel, & T. E. Needham, J. Am. Soc., 93, 6014
(1971)
21. G. Schwarzenbach, *Experientia*, Suppl. V, 162 (1956)
22. S. Ahrland, J. Chatt & N. R. Davies, *Quart. Rev. (London)*, 12, 265
(1958)
23. J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc., 76, 1540 (1954)
24. G. Klopman, J. Am. Chem. Soc., 90, 223 (1968)
25. A. P. Marks & R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 97, 3324 (1975)
26. R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases" (Edited by R. G. Pearson) Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. 1973

A Preferable Way to Introduce the Concept of Acids and Bases in the Earlier Years at College

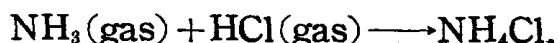
Kenichi Ouchi, Kimiko Umemoto, Susumu Kametani

Although acid-base reaction play one of the most important roles in the main part of chemistry, the definitions of acid and base have not been well established. It is not too far off in saying that the history of the acid-base concept has been the changes in the definition of acids and bases.

Arrhenius, towards the end of the nineteenth century, presented a definition which is only applied to aqueous solutions. Then, in 1923, two important ideas were published by J. N. Brønsted and G. N. Lewis. The older concept of Arrhenius was extended by Brønsted to include all the processes involving protons. According to Brønsted, "an acid is a species tending to lose a proton and a base is a species tending to gain a proton". The definition of Lewis is even broader and more general, and can be applied to reactions which do not involve protons. Lewis acids are defined as electron acceptors and bases as electron donors.

When we study the content of the present high-school level texts, we find that most of them does not go beyond Arrhenius definition and the important ideas of Lewis are barely mentioned. Even when these more generalized ideas by Brønsted and Lewis are introduced, the examples that are listed as acid-base reactions are confined to those in aqueous media. This could give students a wrong impression that acid-base reactions are a special type of interactions that only occur in aqueous systems. On the other hand, reactions between acidic oxides and basic oxides, for example,, are included

without being mentioned that they can also be classified as acid-base interaction. Moreover, both Arrhenius and Brønsted definitions even have to exclude one of the most simple acid-base gas reactions, e. g.,



The generalized acid-base concept of Lewis can easily accommodate the above reactions within its scope. It includes reactions in polar or non-aqueous solvents, gas reactions or those between molecules in inert organic solvents. The operational definitions of Lewis acids and bases can easily be incorporated in high-school level chemistry, and examples of experiments which demonstrate the idea can easily be found, using both inorganic and organic reactants and solvents.

On the foundation of this generalized approach of Lewis acids and bases taught in high school level, one can easily build up the vast knowledge of chemistry in an organized and unified way. It also has an advantage of making it easier and more straightforward to appreciate modern publications. It is because many of the recent theories and arguments in this field are based on Lewis concept of acids and bases.

There are many problems, however, which cannot be dealt with by Lewis definitions. For example, concept of acid and base strength is not included in the definition. In general terms, a stable complex would be formed between a strong acid and a strong base, and an unstable one between a weak acid-base combination. There have been several attempts to define scales for strength or classify acid and base ions and molecules according to the stability of the resulting acid-base complexes. Two of the more recent approaches are introduced in some detail.

R. G. Pearson, in 1963, divided Lewis acids and bases into two classes each; "hard" acid and bases and "soft" acids and bases. Then he proposed a principle which states that "hard acids prefer to associate with hard bases, and soft acids prefer to associate with soft bases." His principle gained quite a popularity in the latter

half of the decade because of its practical usefulness and descriptive simplicity. It is still one of the most useful approaches in organizing vast quantities of chemical information. Yet it has also been pointed out that the principle lacks theoretical background and quantitateness. One of the most scathing criticisms came from R. S. Drago who, in 1965, proposed an empirical equation to calculate the enthalpy of formation of Lewis acid-base complexes. Drago also tried to rationalize his equation using quantum mechanical treatment.

At present, we have to say that the concept of acid-base strength is still in the middle of controversy and no one theory satisfies all the aspects of acid and bases. Therefore, one must be careful about the way of introducing the subject to students. Yet it seems true that many of the modern researches are based on the generalized acid-base concept which, at the same time, can be the best way of organizing the greater part of chemistry. It is our proposal, therefore, to introduce and maintain Lewis concept all through high school and college chemistry courses in order to unify and simplify the teaching of chemistry, the remembering of chemical facts, and the interpretation of data.